

(1)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-190980

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

B32B 27/00  
 B32B 27/00  
 B29C 47/06  
 B32B 27/32  
 B32B 31/30  
 B65D 65/40  
 C08L 81/04  
 // C08L 23/26

(21)Application number : 04-347365

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.12.1992

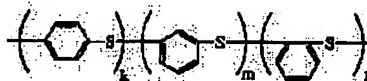
(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUHIKO  
 SHIMASAKI NORIO  
 ONO KATSUYA

## (54) LAMINATED STRUCTURAL BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminated body which possesses high barrier properties to a gas hole and is superior in moldability, by a method wherein a resin composition comprised of a polyarylene sulfide copolymer having specific structure, the melting point and melt viscosity and specific modified polyolefin is made into a gas barrier layer which is combined with a polyolefin resin layer.

CONSTITUTION: A film is made of a composition comprised of 2-40wt.% modified polyolefin possessing any of a functional group out of a 98-60wt.% polyarylene sulfide copolymer, a carboxylic acid group, a carboxylate group, carboxylic acid metallic salt, a carboxylic acid anhydride group and an imide group wherein it has structure represented by a formula I and the melting point of not exceeding 250° C and a melt flow rate decided by an ASTM-D1238-86 is within 10-5000g/10 minutes under a condition of 315° C and a load of 5000g. Polyolefin resin is provided on the surface of the film. In the formula I, mol ratios of k, m, n are 80-50/50-0/50-0 and k+m+n=100 and m+n>20 are given.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3149588

[Date of registration]

19.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

?B352

13may01 22:52:16 User372321 Session D2786.1

\$0.00 0.168 DialUnits FileHomeBase

\$0.00 Estimated cost FileHomeBase

KMKNET2 0.004 Hrs.

\$0.00 Estimated cost this search

\$0.00 Estimated total session cost 0.168 DialUnits

File 352:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200125

(c) 2001 Derwent Info Ltd

\*File 352: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 352.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 352 for details.

Set Items Description

--- -----

?S PN= (JP 6190980+JP 5193061+JP 2178339+JP 2222452+JP 5339502)

1 PN=JP 6190980

1 PN=JP 5193061

1 PN=JP 2178339

1 PN=JP 2222452

1 PN=JP 5339502

S1 5 PN= (JP 6190980+JP 5193061+JP 2178339+JP 2222452+JP  
5339502)

?T S1/5/ALL

1/5/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009992337 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-260048/199432

XRAM Acc No: C94-118713

XRPX Acc No: N94-205257

Laminated material useful for containers and packaging - prepd. by  
forming polyolefin resin layer on resin layer based on polyarylene  
polysulphide copolymer and modified polyolefin for high mouldability etc

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6190980	A	19940712	JP 92347365	A	19921225	199432 B

Priority Applications (No Type Date) : JP 92347365 A 19921225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6190980	A		8 B32B-027/00	

Abstract (Basic) : JP 6190980 A

The laminate structure is prepd. by providing (b) a polyolefin resin on one or opposite sides of a layer made from a resin compsn. The compsn. comprises 98-60 wt.% of a polyarylene sulphide copolymer having a structural formula (1) a m.pt. below 250 deg.C, a melt flow rate, measured at 315 deg.C, a load of 5000 g by ASTM - D1238-86 of 10-5000 g/10 min.; and 2-40 wt.% of a modified polyolefin having at least one functional gp. of carboxylic acids, carboxylic esters, metal salts of carboxylic acids, carboxylic acid anhydrides, and imides.

The mole ratio of k, m, n is 80-50/50 - 0/50 - 0,  $k + m + n = 100$  and  $m + n = 20$  or more. Specifically, polyarylene sulphide copolymer has a m.pt. below 220 deg.C. The structure is moulded by coextrusion moulding method.

USE/ADVANTAGE - The laminate structure is useful as containers for transporting liq. chemicals, e.g. gasoline, packagings and containers for foods, media use, etc. The structure has superior high gas barrier property, strength, service life, and mouldability.

Dwg.0/0

Title Terms: LAMINATE; MATERIAL; USEFUL; CONTAINER; PACKAGE; PREPARATION; FORMING; POLYOLEFIN; RESIN; LAYER; RESIN; LAYER; BASED; POLYARYLENE; POLYSULPHIDE; COPOLYMER; MODIFIED; POLYOLEFIN; HIGH; MOULD

Derwent Class: A17; A26; A32; A94; B07; P73; Q34

International Patent Class (Additional) : B29C-047/06; B32B-027/32;

B32B-031/30; B65D-065/40; C08L-023/26; C08L-081/04

File Segment: CPI; EngPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-190980

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00	1 0 3	8413-4F		
		H 8413-4F		
B 2 9 C 47/06		8016-4F		
B 3 2 B 27/32		C 8115-4F		
31/30		7639-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-347365

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 小林 和彦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 嶋▲さき▼ 周夫

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 大野 勝也

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 積層構造体

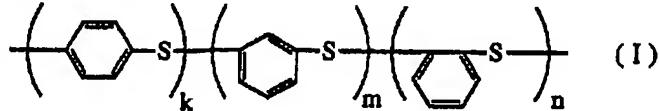
(57)【要約】

【構成】(a)融点250℃以下且つASTM-D1238-86に定められたメルトフローレートが315℃、5000g荷重の条件下で10~5000g/10分の範囲内にあるポリアリーレンスルフィド共重合体98~60重量%およびカルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸無水物基、イミド基の中から選ばれた少なくとも一種の官能基を分子中に有する変性ポリオレフィン2~40重量%からなる樹脂組成物で形成される層の片面または両面に(b)ポリオレフィン樹脂を積層して構成されることを特徴とする積層構造体。

【効果】本発明により、ガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にもすぐれたプラスチック容器、管状体を与える積層構造体を得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記構造式(I)で表わされる構造を有し、融点250℃以下且つASTM-D1238-86に定められたメルトフローレートが315℃、5000g荷重の条件下で10～5000g/10分の範囲内にあるポリアリーレンスルフィド共重合体98～60重量%およびカルボン酸基、カルボン酸エステル基、



(ここでk、m、nのモル比は80～50/50～0/50～0の範囲内であり、k+m+nの合計は100、mとnの合計は20以上となるものとする。)

【請求項2】 ポリアリーレンスルフィド共重合体の融点が220℃以下である請求項1記載の積層構造体。

【請求項3】 積層構造体が共押し出し成形法を用いて成形されたものである請求項1記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形加工性、ガスバリア性のすぐれた、積層構造体に関するものであり、更に詳しくは特定の融点と溶融粘度を有するポリアリーレンスルフィド共重合体と特定の変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物をガスバリア層に用いることによって得られるオイル、ガソリンなどの薬液運搬用容器、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適な積層構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車の燃料タンク、オイルタンクなどの容器においては軽量性、成形加工の容易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属容器からプラスチック容器への転換が活発に検討されている。このような容器の場合、安全性、保存安定性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要である。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製ポリ容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリア性が不十分であるために自動車の燃料タンク、オイルタンクとしてそのまま用いることは困難であり、通常はバリア性の高い樹脂をバリア層とする積層構造体の形で使用される。このようなバリア層を形成する樹脂としてはポリアミド樹脂(たとえば特開昭58-220738号公報)を代表例として挙げる事ができる。しかし、最近では自動車燃料としてガソリンとメチルアルコールとの混合物、いわゆるガスホールが用いられる機会も増加しており、このような場合、上記の従来技術で得られるプラスチック容器ではバリア性が不十分であり、更なるバリア性の向上技術が望まれている。

【0003】 一方ポリ-p-フェニレンスルフィドに代

カルボン酸金属塩基、カルボン酸無水物基、イミド基の中から選ばれた少なくとも一種の官能基を分子中に有する変性ポリオレフィン2～40重量%からなる樹脂組成物で形成される層の片面または両面に(b)ポリオレフィン樹脂を設けたことを特徴とする積層構造体。

【化1】

表されるポリアリーレンスルフィドはガソリンや自動車オイルなどの薬液および水、炭酸ガスに対して極めて高いバリア性を示すことが知られており、これを用いたブロー成形中空容器や管状体なども提案されている(たとえば特開昭62-90216号公報、特開昭61-255832号公報、特開平3-32816号公報など)がその融点が高いためにポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料との共押し出しやラミネート加工などが困難であった。また、共重合ポリフェニレンスルフィドについては粉末コーティング用材料としての提案はなされている(たとえば特開平4-123714号公報)が、バリア性積層体への適用については開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明はガスホールに対しても高いバリア性を持ち、しかも成形加工性にもすぐれたプラスチック容器となり得る積層構造体を得ることを課題として鋭意検討した結果、特定の融点と溶融粘度を有するポリアリーレンスルフィド共重合体と特定の変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物をガスバリア層とし、ポリオレフィン樹脂層を組み合わせた積層構造体上記の要求特性を十分に満足するものであることを見出して本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、

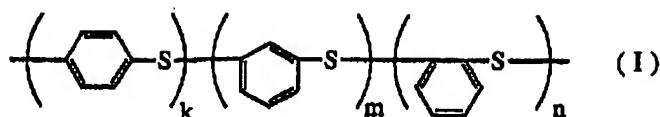
(a) 下記構造式(I)で表わされる構造を有し、融点250℃以下且つASTM-D1238-86に定められたメルトフローレートが315℃、5000g荷重の条件下で10～5000g/10分の範囲内にあるポリアリーレンスルフィド共重合体98～60重量%およびカルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸無水物基、イミド基の中から選ばれた少なくとも一種の官能基を分子中に有する変性ポリオレフィン2～40重量%からなる樹脂組成物で形成される層の片面または両面に(b)ポリオレフィン樹脂を設けたことを特徴とする積層構造体を提供するものである。

【0006】

【化2】

3

4



(ここでk、m、nのモル比は80～50/50～0/50～0の範囲内であり、k+m+nの合計は100、mとnの合計は20以上となるものとする。)

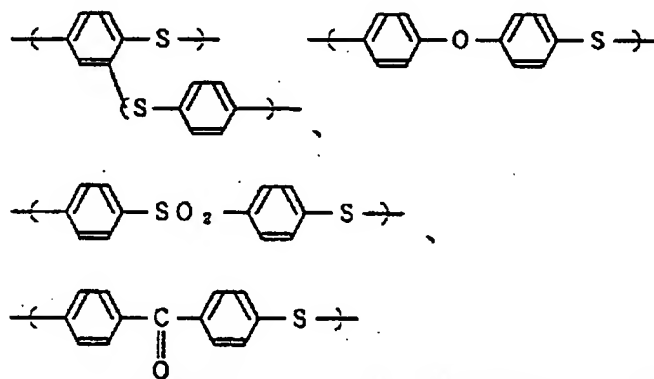
【0007】本発明の積層構造体においてガスバリア層を形成する樹脂組成物の一成分として使用するポリアリーレンスルフィド共重合体とは、上記構造式(I)で示される構造を有し、さらに融点250℃以下、ASTM-D1238-86に定められたメルトフローレートが315℃、5000g荷重の条件下で10～5000g/10分の範囲内という要件を満足するものであることが必要である。

【0008】ポリアリーレンスルフィド共重合体の融点が250℃を越えると積層するポリオレフィン樹脂の耐熱性が劣るために共押し出し成形やラミネート成形の際の劣化が著しくなるので好ましくない。ポリアリーレンスルフィド共重合体の融点は220℃以下であることが

好ましく、更に200℃以下であることが一層好ましい。このような融点を付与するため、ポリアリーレンスルフィド共重合体におけるk、m、nのモル比は上記範囲内であることが必要であり、特に70～55/40～10/40～10の範囲内であることが好ましい。mとnの割合については特に限定されるものではなく、いずれか一方が0(2元共重合体)の場合もいずれも0でない(3元共重合体)場合もある。しかし、ポリマの生産性などの観点からはポリ-p-フェニレンスルフィド/m-フェニレンスルフィド2元共重合体が好ましい。また本発明で使用するポリアリーレンスルフィド共重合体はその特性を損なわない範囲内において下記の構造式を有する繰り返し単位等を含むことができる。

【0009】

【化3】



【0010】ポリアリーレンスルフィド共重合体のメルトフローレートが10g/10分に満たないと押し出し成形時の負荷が増大するなどの不都合が生じるので好ましくなく、逆にメルトフローレートが5000g/10分を越えると得られる積層構造体の強度が不十分となるので好ましくない。

【0011】ポリアリーレンスルフィドは一般に特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明で使用するポリアリーレンスルフィド共重合体はモノマ原料として所定の比率のp-ジハロベンゼンとm-および/またはo-ジハロベンゼンの混合物を用いることにより同様に製造できる。本発明においてはかかる方法によって製造されたポリアリーレンスルフィド共重合体も上記特性を具備する限り使用可能である。またこのようにして得られたポリアリーレンスルフィド共重合体を空气中加熱による架橋/高分子量化、有機溶媒、

熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、イソシアネートなどの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。特に変性ポリオレフィンとの親和性を高めるためには有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、イソシアネートなどの官能基含有化合物による活性化などの処理を施したものが好ましく使用できる。

【0012】本発明の積層構造体においてガスバリア層を形成する樹脂組成物の他の成分として使用する変性ポリオレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、イソブチレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネン、スチレンの中から選ばれた少なくとも一種のオレフィンをラジカル重合して得られるポリオレフィン、またはスチレンと共役ジエンとのブロック共重合体の水添物にカルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸

10

20

40

50

無水物基、イミド基の中から選ばれた少なくとも一種の官能基を分子中に有する単量体成分（以下官能基含有成分と称する）を導入して得られる変性ポリオレフィンである。

【0013】官能基含有成分の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスクロ-(2・2・1)-5-ヘプテン-2・3-ジカルボン酸、エンドビスクロ-(2・2・1)-5-ヘプテン-2・3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどがある。

【0014】これらの官能基含有成分を導入する方法は、特に制限なく、主成分のオレフィン類と混合して共重合せしめたり、ポリオレフィンにラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。官能基含有成分の導入量は変性ポリオレフィン全体に対して0.001~40モル%、好ましくは0.01~35モル%、更に好ましくは0.1~30モル%の範囲内である。

【0015】本発明で特に有用な変性ポリオレフィンの具体例としてはエチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体およびこれら共重合体中のカルボン酸部分の一部またはすべてをナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛との塩としたもの、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体（“g”はグラフトを表す、以下同じ）、エチレン/メタクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-マレイミド共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-N-フェニルマレイミド共重合体およびこれら共重合体の部分ケン化物、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/ブテン-1-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ジシクロペンタジエン-g-無水マレイン酸共

重合体、エチレン/プロピレン/2,5-ノルボルナジエン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/プロピレン-g-N-フェニルマレイミド共重合体、エチレン/ブテン-1-g-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体の水添物に無水マレイン酸をグラフト共重合せしめた共重合体、スチレン/イソブレン共重合体の水添物に無水マレイン酸をグラフト共重合せしめた共重合体などを挙げるができる、これらは各々単独或いは混合物の形で用いることができる。また、樹脂組成物の特性を損なわない範囲でこれら変性ポリオレフィンに加えてエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類を添加することもできる。

【0016】本発明の積層構造体においてバリヤ層として用いられる樹脂組成物中に占める変性ポリオレフィンの割合は2~40重量%の範囲内であり、変性ポリオレフィンの割合が2重量%に満たないと、樹脂組成物の熔融成形時の粘度不足によるバリヤ層の厚みムラが起こるので好ましくなく、逆に変性ポリオレフィンの割合が40重量%を越えると樹脂組成物のガスバリヤ性が低下するので好ましくない。

【0017】ポリアリーレンスルフィド共重合体とこれらの変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物の製造方法については特に限定はなく、各樹脂の粉末、ペレットの混合物を単軸または2軸の押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなど通常公知の熔融混練機に供給して200~350℃の温度で混練する方法などを例として挙げるができる。

【0018】本発明の積層構造体において用いられるポリオレフィン樹脂の具体的な例としては低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1などであり、通常単独でプラスチック容器用に使用されるものを用いることができる。

【0019】本発明のポリアリーレンスルフィド共重合体層/ポリオレフィン層からなる積層構造体の製造方法としては、構造体の形状がフィルム状またはシート状の場合には各々のポリマを別個の押し出し機で熔融した後、多層構造のダイに供給し、ポリアリーレンスルフィド共重合体とポリオレフィンを共押し出し成形する方法、予めポリオレフィン層を成形した後、ポリアリーレンスルフィド共重合体を熔融押し出しするいわゆるラミネート成形法などが挙げられる。また、積層構造体の形状が瓶、樽、タンクなどの中空容器やパイプ、チューブなどの管状体である場合には上記同様の共押し出し成形法を用いて成形することができる。これらの方法の中では層間接着力の点で共押し出し成形法を用いて成形することが好ましい。

【0020】また上記積層構造体製造の際、各層間の接

着力をさらに向上する目的で各層の間に接着層を適宜導入しても良い。このような接着層となり得るものとしてはポリオレフィン層およびポリアリーレンスルフィド共重合体層に対して接着性を示し、これらとの共押し出しが可能のものであれば構造を特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げるができる。したがってこれら接着層の使い方によって本発明の積層構造体は2種2層、2種3層、3種3層、3種4層、3種5層などいくつかの形を取り得るのである。

【0021】本発明においては必要に応じて積層構造体の各層を形成する樹脂に繊維状および／または非繊維状充填材を添加することも可能である。かかる繊維状および／または非繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、燐酸カルシウムおよびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状および／または非繊維状充填材をシラン系あるいはチタネート系などのカップリング剤で予備処理して使用することは、機械的強度などの面からより好ましい。

【0022】また本発明においては積層構造体の各層を形成する樹脂に本発明の目的と効果を損なわない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの通常の添加剤を添加することができる。また、本発明のPPS樹脂組成物は本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ

エーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリエステル、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ等の樹脂を含んでも良い。

【0023】さらに本発明においては積層構造体の各層を形成する樹脂に各層間の接着力向上、成形性などの改良を目的として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどの有機シラン化合物を添加することもできる。

【0024】本発明により得られる積層構造体はすぐれたガスバリア性、耐薬品性、耐透湿性、成形加工性を有するものであり、オイル、ガソリンなどの薬液運搬用容器、食品用、医療用包装材や容器などに好適に用いることができる。

【0025】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0026】

【実施例】実施例および比較例の中で述べられる諸特性は各々次の方法にしたがって測定した。

【0027】(1)融点：パーキン・エルマー社製DSC-7型示差動熱量計を用い、20℃/分の昇温速度で測定した。

【0028】(2)ガスホールバリア性：バリア層を形成するポリアリーレンスルフィド共重合体と変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物を溶融プレス成形して得られた直径約50mm、厚さ約0.2mmのシートを盲パックンとして、ガソリン/メタノール=85/15%の混合物からなるガスホールを満たした内径約40mm、深さ約40mmの円筒状金属容器を密封し、これを40℃/24h処理した際に失われたガスホールの量を重量で求めて、ガスホールバリア性の目安とした。

【0029】(3)落下耐久性：ブロー成形して得られた中空瓶に水を満たし、これを8mの高さから落下させた。この操作を2回繰り返した後、瓶の破損、クラックの有無を肉眼観察した。

【0030】実施例1



オートクレープに硫化ナトリウム3.26Kg(25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.36Kg(約10モル)およびN-メチルピロリドン(以下NMPと略す)7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン2.998Kg(20.4モル)、1,3-ジクロロベンゼン0.75Kg(5.10モル)およびNMP2Kgを加え、265℃で5時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で3回洗浄し、続いてpH=4の60℃酢酸水溶液で洗浄し、更に70℃の温水で4回洗浄した後80℃で24時間減圧乾燥して、融点198℃、メルトフローレート1200g/10(315℃、5000g荷重)の粉末状ポリアリーレンスルフィド(PAS-1)約2Kgを得た。

【0031】このPAS-1とエチレン/グリシジルメタクリレート(88/12重量%)共重合体を90:10(重量比)の割合でドライブレンドし、30mmφ2軸押し出し機を用い、シリンダー温度250℃、スクリー回転数150rpmの条件で熔融混練を行って均一性良好な樹脂組成物を得た。

【0032】ここで得られた樹脂組成物を熔融プレス成形した後、上記の方法でガスホールバリヤ性を測定したところ表1に示す結果が得られ、このものが高いガスホールバリヤ性を有していることが判明した。

【0033】メルトインデックス0.3、密度0.945を有するブロー成形用高密度ポリエチレンを図1に示す3層プラスチック容器の成形装置の押し出し機3(シリンダー口径40mm、L/D=18)に投入し、180~220℃に加熱溶解して内層および外層を形成せしめる。また押し出し機1には上記樹脂組成物を投入して190~220℃に加熱溶解して中間層を形成せしめる。この2種の樹脂が190~220℃に加熱されたダイ本体6中で合体してできた3層プラスチック管状体を3層バリソンとして形成せしめ、市販の吹き込み成形装置により通常の方法で内容積約500mlの円筒瓶を成形した。図1は実施例で使用した吹き込み成形装置の断面図であり、1および3は押し出し機、2および4は押し出し機のスクリー、6はダイ本体、5は押し出し機(3)とダイ本体(6)を接続する接続環、7は中間ダイ、8および10は内径ダイ、9は外径ダイ、11は吹き込み容器金型、12は圧縮空気吹き込み管をそれぞれ示す。得られた瓶はポリエチレン層の劣化もなく、外観が良好であり、落下耐久性も表1に示すとおり十分高いものであった。

#### 【0034】比較例 1

ポリアリーレンスルフィドとして市販のポリフェニレンスルフィド(PPS、東レ・ピーピーエス社製M2588、融点=280℃、MFR=300g/10分)を用

い、樹脂組成物調製時の押し出し機温度を320℃に、ブロー成形時の押し出し機1およびダイ本体6の熔融加熱温度を320~340℃に変えたこと以外は実施例1と全く同様の手順で内容積約500mlの3層円筒瓶を成形した。この場合には熔融PPSの温度が高すぎるために内外層を形成するポリエチレンの熔融粘度の低下および熱劣化が起こり、バリソンのドロダウが大きくなり、肉厚ムラが大きく、外観の劣る成形品しか得られなかった。またこの成形瓶を用いて実施例1と同様に落下耐久性を評価したところ1回の落下試験で壁にクラックが発生して耐久性も不十分であることが判明した。

#### 【0035】比較例 2

実施例1で用いた樹脂組成物の代わりにナイロン6樹脂(東レ(株)製CM1041)を使用したこと以外は実施例1と全く同様の手順で熔融プレス成形およびガスホールバリヤ性を測定したところ表1に示す結果が得られ、このものはガスホールバリヤ性が不十分であった。

#### 【0036】実施例 2

オートクレープに硫化ナトリウム3.26Kg(25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.36Kg(約10モル)およびN-メチルピロリドン(以下NMPと略す)7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン2.998Kg(20.4モル)、1,2-ジクロロベンゼン0.75Kg(5.10モル)およびNMP2Kgを加え、265℃で5時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、融点198℃、メルトフローレート1100g/10(315℃、5000g荷重)の粉末状ポリアリーレンスルフィド(PAS-2)約2Kgを得た。

【0037】このPAS-2とエチレン/グリシジルメタクリレート(88/12重量%)共重合体およびエチレン/プロピレン共重合体を80:15:5(重量比)の割合でドライブレンドし、実施例1と同様の方法で30mmφ2軸押し出し機を用いて熔融混練を行い、均一性良好な樹脂組成物を得た。

【0038】ここで得られた樹脂組成物を熔融プレス成形した後、実施例1と同様の方法でガスホールバリヤ性を測定したところ表1に示す結果が得られ、このものも高いガスホールバリヤ性を有していることが判明した。

【0039】続いて実施例1で用いたブロー成形用高密度ポリエチレンおよび実施例1で用いた成形装置を使って実施例1と全く同様の手順で内容積約500mlの3層円筒瓶を成形した。ここで得られた瓶もポリエチレン層の劣化がなく、外観が良好であり、落下耐久性も表1に示すとおり十分高いものであった。

#### 【0040】実施例 3

オートクレープに硫化ナトリウム3.26Kg(25モ

ル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水合物1.36Kg(約10モル)およびN-メチルピロリドン(以下NMPと略す)7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン2.437Kg(16.58モル)、1,3-ジクロロベンゼン1.311Kg(8.92モル)、1,2,4-トリクロロベンゼン36.3g(0.2モル)およびNMP2Kgを加え、265℃で4.5時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、融点155℃、メルトフローレート250g/10(315℃、5000g荷重)の粉末状ポリアリーレンスルフィド(PAS-3)約1.5Kgを得た。

【0041】このPAS-3とエチレン/アクリル酸エチル(85/15重量%)共重合体を70:30(重量

比)の割合でドライブレンドし、実施例1と同様の方法で30mmφ2軸押し出し機を用いて熔融混練を行い、均一性良好な樹脂組成物を得た。

【0042】ここで得られた樹脂組成物を熔融プレス成形した後、実施例1と同様の方法でガスホールバリヤ性を測定したところ表1に示す結果が得られ、このものも高いガスホールバリヤ性を有していることが判明した。

【0043】続いて実施例1で用いたブロー成形用高密度ポリエチレンおよび実施例1で用いた成形装置を使って実施例1と全く同様の手順で内容積約500mlの3層円筒瓶を成形した。ここで得られた瓶もポリエチレン層の劣化がなく、外観が良好であり、落下耐久性も表1に示すとおり十分高いものであった。

【0044】

【表1】

表1

	ガスホール透過率 (g/mm <sup>2</sup> ・24h・atm)	中空瓶 外観	中空瓶 落下耐久性
実施例1	0.37	良好	ワレ、クラックなし
比較例1	0.24	不良	ワレ発生
比較例2	5.52	良好	ワレ、クラックなし
実施例2	0.53	良好	ワレ、クラックなし
実施例3	0.87	良好	ワレ、クラックなし

【0045】

【発明の効果】本発明の積層構造体はガスホールなどに對しても高いバリヤ性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にもすぐれたプラスチック容器、管状体を与えるものであり、自動車のガソリタンク、薬液運搬用容器、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例で使用した吹込成形装置の断面図である。

【符号の説明】

1. 押し出し機

2. 押し出し機1のスクリュー

3. 押し出し機

4. 押し出し機3のスクリュー

5. 接続環

6. ダイ本体

7. 中間ダイ

8. 内径ダイ

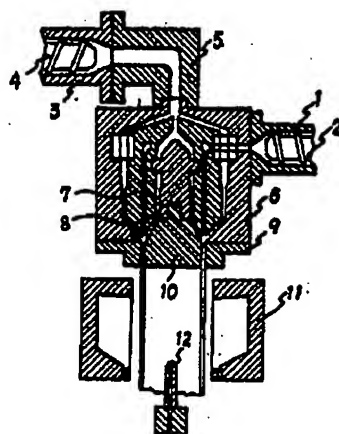
9. 外径ダイ

10. 内径ダイ

11. 吹き込み容器金型

12. 圧縮空気吹き込み管

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 81/04

// C 0 8 L 23/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9028-3E

L R L 7308-4J

L D A 7107-4J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06984

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L81/02, C08L23/00, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L81/00-81/02, C08L23/00-23/36, B32B27/32, B32B27/00, C08J5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
① X	JP, 6-190980, A (Toray Industries, Inc.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; Par. Nos. [0019], [0020], [0021], [0045]; example (Family: none)	1-3, 6-20
② X	JP, 5-193061, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0014], [0020]; example (Family: none)	1-3, 6-20
③ X	JP, 2-178339, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 11 July, 1990 (11.07.90), Claims; page 4, upper left column; page 4, lower right column; example (Family: none)	4-7, 10
④ X	JP, 2-222452, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 September, 1990 (05.09.90), Claims; page 4, upper left column to lower left column; example (Family: none)	1-3, 6, 7, 10
⑤ X	US, 5227427, A (Poloplastics Co., Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93), Column 4, line 65 to Column 5, line 45; Column 6, line	1-7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2000 (13.12.00)Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	44 to Column 10, line 50; Column 9, line 53 to Column 19, line 19 & JP, 4-109930, A Claims; Par. No. [0011]; example  JP, 5-339502, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; Par. Nos. [0039], [0042]; example (Family: none)	1-7, 10